



TITLE:

Development of Dual Gas Diffusion-Type
Biofuel Cells on the Basis of Electrochemical
Understanding of Enzyme-Modified
Electrodes(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Song, Qingsheng

CITATION:

Song, Qingsheng. Development of Dual Gas Diffusion-Type Biofuel Cells on the Basis of Electrochemical Understanding of Enzyme-Modified Electrodes. 京都大学, 2017, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20425>

RIGHT:

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	宋慶盛
論文題目	Development of Dual Gas Diffusion-Type Biofuel Cells on the Basis of Electrochemical Understanding of Enzyme-Modified Electrodes （酵素機能電極の電気化学的理解に基づいた両極ガス拡散型バイオ燃料電池の開発）		
（論文内容の要旨）			
<p>“酵素機能電極反応”は酵素反応と電極反応を共役させた反応であり、様々な電気化学デバイス（バイオセンサ、バイオリアクタ、バイオ燃料電池等）の基盤技術である。応用の中でも特にバイオ燃料電池は、酸化還元酵素反応に伴う電子移動を利用し、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電デバイスとして注目されている。本デバイスは、酵素を電極上に修飾した酵素機能電極を活用し、基質酸化極（アノード）と酸素還元極（カソード）から構築される。酵素を電極触媒とするため、白金などの希少金属を必要とせず、穏和な条件（常温・常圧・中性）においても作動できる利点がある。</p> <p>酵素機能電極反応において、酵素が電極と直接的に電子移動を行う場合、直接電子移動型（DET型）反応とよぶ。本反応系は、酵素と電極のみから構成される最も単純な系であるだけでなく、溶液内での酵素－メディエータ間の自発的電子移動に必要とされる熱力学的エネルギー損失がない、という大きな利点がある。</p> <p>本研究では、水素と酸素で発電するDET型バイオ燃料電池の開発を試みた。アノード酵素として[NiFe]ヒドロゲナーゼを、カソード酵素としてビリルビンオキシダーゼ（BOD）を用いた。しかし、本電池系に関しては、従来より、以下に示す3つの課題が挙げられていた。1つめに、酵素配向等の理由によりBOD－電極間の電子移動が遅いこと；2つめに、基質である水素や酸素の溶解度が低いため、溶存系では酵素電極反応が基質の供給律速に陥ること；3つめに、[NiFe]ヒドロゲナーゼ固有の「酸化的不活性化反応」のため、高電位で失活すること、である。以上の課題を克服した上で、高性能なバイオ燃料電池を構築することを本研究の目的とした。</p>			
<p>第1章では、BODのDET型反応に着目した。BODは2つの反応中心（Type I CuとType II-III Cuクラスター）を有しており、前者は電極との界面電子移動サイト、後者は酸素の四電子還元サイトとして機能する。BODは酸素還元触媒活性が高い一方で、Type I Cuと電極間の電子移動速度が遅いという弱点があった。電子移動速度定数は、反応中心と電極間の距離の増加に伴って指数関数的に減少するため、Type I Cuが電極に近接するような配向制御を実現し、吸着酵素を有効に利用することが不可欠である。この配向制御法として、電極表面を修飾する手法と電極材料の特性を利用する手法を考案した。前者はBODの基質であるビリルビンを電極上に前修飾する手法であり、後者は、カーボンナノチューブ（CNT）の末端に多くのカルボキシ基が存在することおよびBODのType I Cu近傍が正に荷電していることを考慮した静電相互作用の利用に基づくものである。これらの手法で作成したBOD修飾電極では、ともに酸素還元</p>			

電流密度が大幅に増大した．さらに，物質拡散を考慮した上で，本結果を電気化学的に厳密に解析し，各手法の配向制御効果を考察した．

第2章では，撥水性カーボンクロスを新規電極基盤としたガス拡散型電極を作製した．前述のように溶解度の低い基質（水素や酸素）を燃料として利用する場合，溶存系では，電極表面への基質供給速度が極めて遅くなる．その結果，DET型反応は基質供給律速に陥り，バイオ燃料電池の性能低下に繋がる．ガス拡散型電極は親水性と疎水性を兼備した電極で，気相からの直接的な燃料供給を可能にすることでこの課題を解決できる．多孔性構造を形成する炭素素材としてケッチェンブラックとCNTに注目し，二種類のガス拡散型電極を作製した上で，BODのDET型反応電流を指標として電極特性を最適化した．その結果，いずれの場合も静止条件下において，溶存系の20倍以上に相当する 25 mA cm^{-2} の定常電流密度を達成した．以上の結果より，ここで開発したガス拡散型電極は，高いガス透過性能と高速の酵素電極反応系を併せ持つ高機能電極であることが示された．

一方，本システムは酵素周辺に定常的な高基質濃度雰囲気を創出できる特性を持つ．この特性を活用し，[NiFe]ヒドロゲナーゼの欠点である「酸化的不活性化反応」の抑止を試みた．すなわち，本不活性化反応は，基質である水素との結合反応に対して拮抗的に進行すると考え，ガス拡散型システムを利用し電極界面水素濃度を溶液中の飽和値以上に上昇させることにより不活性化反応を抑止できると予想した．実際に，ガス拡散型システムを利用したところ，本不活性化反応を抑止できることを示した．

第3章では，水素と酸素で発電するバイオ燃料電池を構築した．第1章と第2章で検討した内容を組み合わせ，両極ガス拡散型システムを開発した．アノードとカソードの両極に対してのガス拡散型システムの導入は，世界で初めての試みである．本電池の開回路電圧は 1.14 V であった．水素と酸素の標準起電力が 1.23 V であることを考慮すれば，熱力学的なエネルギー損失が極めて小さいことがわかる．また，静置下にもかかわらず 8.4 mW cm^{-2} という非常に高い出力密度を達成した．本出力密度は，拡販条件下での水素／酸素バイオ燃料電池のそれと比較して5倍以上に相当する優れたものである．

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

バイオ燃料電池は酵素反応に伴う電子移動を電極反応と共役させることで、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電デバイスである。本論文では、アノード酵素として[NiFe]ヒドロゲナーゼを、カソード酵素としてビリルビンオキシダーゼ(BOD)を用い、水素と酸素で発電する直接電子移動(DET)型バイオ燃料電池の開発を試みた。このタイプの電池には実用化を目指す上で、①酵素のランダムな配向のためBOD-電極間の電子移動が遅い、②基質である水素や酸素の溶解度が低いため溶存系では酵素機能電極反応が基質の供給律速に陥る、③[NiFe]ヒドロゲナーゼは本酵素特有の「酸化的不活性化反応」を伴う、という課題が従来より指摘されていた。そこで、本論文では、電極材料、電極修飾法、および電極構造を、電気化学理論を基盤に多面的に検討し、アノードおよびカソード両極の最適化と課題の克服を目指した。本論文で評価できる点は以下の通りである。

1. 基質認識能を活用した電極修飾法およびカーボンナノチューブとの静電相互作用を利用した修飾法による酵素分子の配向を制御することで、BODのDET型反応特性を大幅に改良した。さらに、本結果を電気化学的に厳密に解析し、配向制御効果を定量的に明らかにした。
2. 撥水性カーボンクロスを電極基盤とした新規ガス拡散型電極を開発した。BODのDET型酸素還元触媒電流をガス透過性の指標として、本電極を最適化し、極めて高い定常電流密度を達成した。また、本ガス拡散型システムの特性を利用し、[NiFe]ヒドロゲナーゼ固有の「酸化的不活性化反応」の抑止に成功した。
3. 世界で初めての試みである両極ガス拡散型バイオ燃料電池を開発した。本電池の出力密度(8.4 mW cm^{-2})は既報を大きく凌ぐものであり、バイオ燃料電池の大幅な性能向上を達成した。

以上のように、本論文では、DET型反応の理論解析に基づいて電極を改良することによって、水素と酸素で発電するバイオ燃料電池の課題を解決し、大幅に性能の向上した発電デバイスの構築に成功しており、その成果は、生物電気化学、材料科学、酵素科学の発展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成29年2月10日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)